

## **REMARKS**

Favorable reconsideration is respectfully requested.

The claims are 1-7 and 9-12. Claims 1, 3, 6 and 9 are currently amended. Claim 8 is cancelled.

The amendments to claim 1 are supported, for example, at page 8, lines 1-3; page 10, line 11; page 11, line 6; and page 11, lines 10-11 of the specification. The amendment to claim 9 is supported at page 7, line 20, of the specification.

The amendments to claims 3 and 6 are self-explanatory.

No new matter is added.

### **Claim Rejections - 35 U.S.C. 103**

Claims 1-12 are rejected under 35 U.S.C. 103(a) as being unpatentable over Mitsuhiro (EP0825221) (hereinafter referred to as EP'221).

Applicants respectfully traverse this rejection.

#### *1. The Present Invention*

The crystalline aliphatic polyester in claim 1 is currently amended to comprise glycolic acid homopolymer or a copolymer of at least 90 wt.% of glycolide and at most 10 wt.% of lactide, which is preferred in view of the gas-barrier properties and heat resistance.

The present invention is based on the discovery that such a crystalline aliphatic polyester provides remarkable increases in crystalline melting point and viscoelastic properties as represented by a sub-dispersion peak temperature and a main dispersion peak temperature, when subjected to intense stretching, as represented by a small difference between the stretching temperature (T<sub>st</sub>) and the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of the crystalline aliphatic polyester, and a large (areal) stretching ratio. The stretched product of the glycolic acid polymer, as presently claimed, provides improved gas-barrier properties before and after retorting as

demonstrated in Table 2 of the present specification.

## 2. *Distinctions between the Present Invention and the Prior Art*

EP'221 discloses, in Example 1, biaxial stretching at ratios of 4.0 x 4.0, at stretching temperatures of 50 – 60 °C, of a sheet of polyester ((B1) used in Example 1). Referring to Example 1, the polyester (B1) is polybutylene succinate (PBS, formed by polycondensation between 1, 4-butanediol and succinic acid) further modified by introduction of a small portion of urethane bonds. This type of polymer is commercially available under the trade name of "Bionolle" from the assignee of EP'221, Showa Highpolymer Co., Ltd. Applicants attach hereto a 5-page copy of a Japanese-language technical brochure of "Bionolle". A table on page 3 of the attachment indicates melting temperatures ( $T_m$ ) of 114 – 115°C (which are not very different from 110°C shown in Example 1 of EP' 221), and glass transition temperature ( $T_g$ ) of - 32°C for PBS polymers. Accordingly, the aliphatic polyester (PBS) of EP'221 clearly falls outside of the crystalline aliphatic polyester recited in claim 1 as currently amended.

Thus, the  $T_{st} - T_g$  difference is as large as  $50 - (-32) = 82^\circ\text{C}$ . This is much larger than 45 to  $60 - 38 = 7$  to  $22^\circ\text{C}$  for glycolic acid homopolymer showing  $T_g = 38^\circ\text{C}$  (as indicated at page 11, lines 24 – 25 of the present specification). Thus, the stretching in Example 9 of EP'221 clearly fails to satisfy a small  $T_{st} - T_g$  difference as a condition for intense stretching as in the present invention. There is no reason to believe that the intense stretching effects of the present invention recited in claim 1 are satisfied by the stretched aliphatic polyester (PBS) sheet product of Example 9 of EP' 221 simply because of a sufficient biaxial stretching ratio.

The crystalline aliphatic polyester product of claim 1 of the present application is therefore unobvious over EP'221.

No further issues remaining, allowance of this application is respectfully requested.

If the Examiner has any comments or proposals for expediting prosecution, please contact the undersigned at the telephone number below.

Respectfully submitted,

Daisuke ITOH et al.

By: J. Mark Konieczny  
J. Mark Konieczny  
Registration No. 47,715  
Attorney for Applicants

Enclosure: "Bionolle" Brochure

MRD/JMK/vah  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
February 17, 2009

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED  
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE  
FEES FOR THIS PAPER TO DEPOSIT  
ACCOUNT NO. 23-0975

AS-405F7	2005/1/8	昭和高分子	0
----------	----------	-------	---

資料室：ビオノーレ

**昭和高分子 株式会社****あすみ研究所**

東京都千代田区神田錦町3-20 〒101-0054

ご担当：ビオノーレ部 TEL: 03-3293-8411

## [商品名]

ビオノーレ “Bionolle”

<http://www.shp.co.jp/bionolle.htm> 参照

## [化学物質名]

ジカルボン酸とグリコールから合成。

①ポリブチレン・サクシネート(PBS) ②ポリブチレン・サクシネート・アジペート(PBSA)

**1. 生分解性ポリマー開発の経過**

- 1) 1989 年開発をスタート。地球環境問題に対応、自然の生態系サイクルに組み込まれる生分解性ポリマーの開発を推進。
- 2) 当初 昭和電工社と共同して開発に取り組み、昭和高分子社がポリマーの開発・製造、昭和電工社が加工技術・商品の開発を担当し展開した。
- 3) 1989 年に着手した基礎研究の重点は、構造材料に相応しい耐熱性と物性を発現する一次構造の模索と、機械強度と加工性を確保するための高分子量化の検討、そしてセルロースの分解性を念頭に置いての生分解性の制御であった。
- 4) 一次構造はポリエステル、融点、物性、生分解性から 1,4-ブタンジオールとコハク酸のホモポリマー(PBS)と、PBS に第三成分のコハク酸を共重合した二種のコポリマー(PBSA)、エチレングリコールとコハク酸のホモポリマー(PBS)の4種に絞り開発を進めた。
- 5) 高分子量化は従来の縮合技術では解重合反応のために実現は困難で、架橋反応を使う当社独自の技術が開発された。
- 6) 1991 年 3000t のセミコマーシャル設備の建設に着手し 1992 年末に完成し 1993 年から本格的な市場開発を開始した。
- 7) コハク酸系のポリエステルは実用上十分な機械強度を出すためには 20 万程度の重畳平均分子量が必要であり、高溶解粘度の流体を扱い、均質性を要求されるフィルムグレードの樹脂を連続重合法で製造する技術の開発は、非常に難度が高いが、当社は 1993 年～1996 年に工業的な目処をつけることに成功した。
- 8) 1998 年には AVI から OK-コンポストマークを取得した。生ごみ収集袋への展開が強化され、

各地の事業体で採用を見ている。

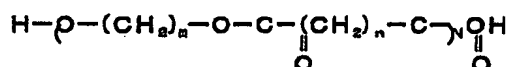
- 9) 2000年には、生分解性エマルジョンの開発に成功し市場開発を開始した。
- 10) 広範な用途開発が進められ、日本では、生分解性プラスチックの各分野での、市場への実質的な浸透がもっとも進んでいると見られている。

## 2. ビオノーレの特徴

### 1) 特徴

- 1) 「ビオノーレ」は、グリコールとジカルボン酸との重縮合反応によって得られる脂肪族ポリエステルである。主原料はコハク酸、アジピン酸、1,4ブタジオールが使用されている。

- 2) 化学構造      コハク酸系ポリエステルの構造



	m	n	商品名
PES	2	2	ビオノーレ#6000 (昭和高分子)
PBS	4	2	ビオノーレ#1000 (昭和高分子)
PBSA	4	2, 4	ビオノーレ#3000 (昭和高分子)

- 3) 構造と物性

(1) コハク酸系ポリエステルでは、1,4-ブタンジオールとの組み合わせが最も融点が高く114℃である。コハク酸を一部アジピン酸に置き換えていくと結晶化度が低下し、融点も同時に下がる。PBSA(#3000)はコハク酸の20%をアジピン酸に置き換えたもので融点が20℃、結晶化度が15%程度に低下している。

(2) MFR(190℃、2.16kgf)は1.0～30g/10minの範囲に現在は設定している。重量平均分子量はMFRが1前後で200,000～250,000と高い。数平均分子量との比である $M_w/M_n$ はおおよそ3と比較的狭い。PBS、PBSA共に結晶性ポリマーでガラス転移温度が低いから使用温度領域の広いポリマーといえる。

(3) PBS、PBSAの結晶化温度はポリエチレンより低く加工時に冷却方法等について工夫が必要になる場合がある。

(4) またPBS、PBSAは綿状ポリマーであるために溶融張力が低い。このためシート成形時にネックラインが大きいとか高発泡倍率のシート成形が困難であるという欠点を持っている。この解決策としてコハク酸系ポリエステルの長鎖分岐を導入することを検討し、表中にあるよ

うに#1903 というグレードを開発した。このグレードは結晶化温度が10℃以上上昇しており、また加工性も向上した。更に高溶解能力を必要とする場合には#1903 そのものまたは#1903 をブレンドすることにより対応が可能になっている。

(5) 曲げ弾性率はHDPEよりやや低いレベルであるので高弾性率が必要な場合は#1020X30 のようなフィラーグレードで対応が可能である。

ビオノーレの代表的グレードの特性(汎用樹脂との比較)

(2004-11 雑誌「産業と環境」p.44 表1)

項目	単位	PBS			PBSA			汎用樹脂	
グレード名		#1001	#1020	#1903	2001Q	#3001	8001Q	PP	HDPE
MFR(190℃)2.16kg-加重	g/10min	1.5	25	4.5	1.4	1.8	1.4	1.4(230℃)	2
密度	g/cm <sup>3</sup>		1.28		1.25	1.23	1.23	0.95	0.92
融点	℃	114	115	118	104	99	78	164	130
ガラス転移点	℃		-32		-39	-45	-53	5	-120
結晶化温度	℃		75	78	71	50		120	104
荷重たわみ温度(HDT)	℃		97	98	83	99			90
曲げ弾性率	kgf/cm <sup>2</sup>	6,700	7,000	7,000	5,000	3,300	2,300	14,000	11,000
引張強度	kgf/cm <sup>2</sup>	330	350	400	270	190	135	320	280
引張断面積	kgf/cm <sup>2</sup>	580	210	380	510	480	420	450	400
引張断伸び	%		700	320	50	710	780	800	850
結晶化度	%		35~45		35~45	20~30	35~45	56	69
構造			直鎖状	長鎖分岐		直鎖状		直鎖状	長鎖分岐
環境中での相対的な生分解性			より速いタイプ			より早い			非生分解性
燃焼カロリー	Cal/g		5,640			5,720		10,800	11,000

## 2) 生分解性

- 1) コハク酸系のポリエステルは生分解速度が大きく、同温度下の加水分解速度と比較してかなり速い。
- 2) 堆肥中では微生物層が豊富なことと、試験法が 58℃と高温で行うために誘導期もなく速い速度で分解が進んでいる。コハク酸系のポリエステルでも組成によって分解の傾向が異なる。
- 3) いずれの場合もコンポスト中の分解が最も早いとその速度は、

PBSA ≥ PES > PBS の順である。

- 4) ビオノーレ#1000 系に比較して、#3000 系は3～5倍程度の生分解が速い特徴を持ち、用途により使い分けが出来る。

コンポスト中では #3000 系は、約 1 ヶ月で完全分解することが確認されており、OKコンポスト(ヨーロッパ国際ごみ規格)をクリアーしている。

- 5) 生分解の機構と分解中間体

コハク酸系のポリエステルの生分解は、微生物が体外に分泌する分解酵素が主鎖野エステル結合を加水分解反応により切断し、低分子量物を生成する一次分解過程と、次に低分子化合物が微生物に取り込まれて、バイオマスあるいは炭素ガスや水に変換される完全分解過程とから成り立っている。

### 3) エマルジョン

- 1) コハク酸系ポリエステルは、環境中で分解消失する易分解性を有しているから天然物材料の加工用樹脂としての役割が期待できる。

そこで加工用樹脂として最も用途の広いエマルジョンの開発を進め、水系の生分解性エマルジョンの製造技術を開発し、市場開発を開始されている。

- 2) エマルジョンの特性

エマルジョンの製造法は、樹脂の後乳化法を採用しているので、原料樹脂および製造条件を変えることによりエマルジョンの特性を広範囲に変えることが可能である。現在数種類のエマルジョンの市場評価ならびに市場開発を進めており、ニーズに合わせてグレードを拡大していく予定であるとされている。

エマルジョンの樹脂特性は原料樹脂の影響を受ける。原料樹脂は結晶ポリマーであるので、結晶融点を持ち造膜のためには加熱が必要で最低造膜温度は結晶融点以上である。

### 4. 安全性

現時点で「ビオノーレ」は、食品用途への適合性の評価は得ていないが、安全性に関してはラットの経口急性毒性 5000mg/kg 以上、変異原性試験(Ames 試験)で陰性との好結果を得ている。

近々、食品対応の承認を取得し、食品分野に展開を図るべく準備を進めている。

### 4) おわりに

最近の雑誌で、表明されたご担当のご見解だが、われわれも、全く同感であり、引用させていただきます。

『近々、グリーンプラが食品分野へも進出し、新世代の環境調和型の加工樹脂として発展してゆくためには、グリーンプラに対する市民レベルでの理解と行政の環境負荷対策としての位置づけが必要である。

グリーンプラの使用促進の助成や税制上の優遇措置など特に普及段階で望まれる。

また、企業側の責任としては、コストダウンの促進と共に、グリーンプラの安全データの整備、用途開発、使用原料のリニューアブル化等を積極的に進めてゆく必要がある』

(2004・11 月『産業と環境』p.46) . . . . .

#### 参考文献：

- 1) 石岡領治 1999 年「3-2-1 合成高分子・グリコール・ジカルボン系」 役 義人 編著『生分解性高分子の基礎と応用』 p. 244-265 (朝アイビーシー・1999-9-30)

- 2) 斉藤 浩 2000 年「第 7 章 脂肪族ポリエステル(I)」 富田 耕右 監修『生分解性ケミカルとプラスチック』p. 53-59 (株)シーエムシー 2000-3-1
- 3) 2001 年「昭和高分子㈱」『01 生分解性ポリマーの現状と新展開—その商業化の壁を探る—』p. 80-85 (株)イリサーチマテック, (株)中央リサーチセンター 2001-10
- 4) 石岡領治 2002 年「第 20 章 コハク酸系ポリエステル “ビオノーレ” の開発と応用」『グリーンプラスチック最新技術』p. 240-256 (株)シーエムシー 2002-6-28「メーカー「昭和高分子㈱」
- 5) 昭和高分子㈱ 2003 年「生分解性プラスチック “ビオノーレ”」雑誌「JETI」4月号 p. 145-146 雑誌「JETI」
- 6) 沖野義郎 2004 年「PBS 系生分解性プラスチック “ビオノーレ” の最新動向」雑誌「産業と環境」3月号 p. 99-103 (株)リック
- 7) 昭和高分子㈱ 2004 年「生分解性プラスチック “ビオノーレ”」雑誌「JETI」4月号 p. 149-150 雑誌「JETI」
- 8) 沖野義郎 2004 年「応用範囲が広がる PBS 系 “ビオノーレ”」雑誌「産業と環境」11月号 p. 43-46 (株)リック

以上

(AS-Z054)

**あすみ新技術**